

Search result: 1 of 1

(1)

(WO/2001/025193) PHENOLIC COMPOUNDS AND RECORDING MATERIALS CONTAINING THE SAME

Biblio. Data Description Claims **National Phase** Notices **Documents**

Latest bibliographic data on file with the International Bureau

Publication Number: WO/2001/025193 Publication Date:

12.04.2001

International Filing Date:

International Application No.: PCT/JP2000/006892

04.10.2000

Chapter 2 Demand Filed: 06.03.2001

Int. Class.:

Applicants:

B41M 5/155 (2006.01), B41M 5/333 (2006.01), C07C 317/24 (2006.01), C07C 317/44 (2006.01),

C07C 323/22 (2006.01), C07C 323/60 (2006.01)

NIPPON SODA CO., LTD. [JP/JP]; 2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8165 (JP) (All

Except US).

HIDAKA, Tomoya [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-

54, Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP) (US Only).

SATO, Shinichi [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54,

Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP) (US Only).

KAWAKAMI, Tadashi [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd.

12-54, Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP) (US Only).

HIDAKA, Tomoya [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-Inventors:

54, Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP).

SATO, Shinichi [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54,

Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP).

KAWAKAMI, Tadashi [JP/JP]; R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd.

12-54, Goiminamikaigan Ichihara-shi, Chiba 290-0045 (JP).

Agent: TOKAI, Yusaku; Nippon Soda Co., Ltd. 2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8165

(JP).

04.10.1999 JP Priority Data: 11/282577

2000/37488 16.02.2000 .JP

Title: PHENOLIC COMPOUNDS AND RECORDING MATERIALS CONTAINING THE SAME

Phenolic compounds of general formula (I); and Abstract:

recording materials characterized by containing one of them and exhibiting high light stability wherein R? 1¿ and R?2¿ are each hydrogen or C¿1-6? alkyl; m is an integer of 1 to 6; n is an integer of 0 to 2; p and t are each an integer of 0 to 3 with the proviso that

not both are simultaneously 0; R?3¿ and R?4¿ are

each nitro, carboxyl, halogeno, C¿1-6? alkyl, or the like; q and u are each an integer of 0 to 2 with the proviso that when q or u is 2, R?3¿s or R?4¿s may be different from each other; and Y is CO or NR?5¿CO (wherein R?5¿ is hydrogen or the like), with the provisos that when Y is CO, p is 1 and

that when p is 0 and Y is NR?5¿CO, n is not 0.

Designated AU, BR, CN, JP, KR, US.

European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, States:

PT, SE).

Publication Language: Japanese (JA) Japanese (JA) Filing Language:

http://www.wipo.int/pctdb/en/fetch.jsp?printable=true&DISP=25&IDB=0&SORT=11... 29/05/2006

÷	
	•

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年4 月12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/25193 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C07C 317/22**, 317/32, 317/46, 323/20, 323/29, 323/51, 317/24, 323/22, C09B 67/20, B41M 5/30

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/06892

(22) 国際出願日:

2000年10月4日(04.10.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/282577 1999年10月4日(04.10.1999) J 特願2000/37488 2000年2月16日(16.02.2000) J

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本 曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 肥高友也 (HI-DAKA, Tomoya) [JP/JP]. 佐藤真一 (SATO, Shinichi) [JP/JP]. 川上 匡 (KAWAKAMI, Tadashi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 東海裕作, 外(TOKAI, Yusaku et al.); 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株 式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHENOLIC COMPOUNDS AND RECORDING MATERIALS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: フェノール性化合物及びそれを用いた記録材料

$$(OH)p \longrightarrow Y + \left(\begin{matrix} R^1 \\ C \end{matrix}\right)_m S(O)n \longrightarrow (R^4)u$$

$$(1)$$

(57) Abstract: Phenolic compounds of general formula (I); and recording materials characterized by containing one of them and exhibiting high light stability wherein R¹ and R² are each hydrogen or C_{1.6} alkyl; m is an integer of 1 to 6; n is an integer of 0 to 2; p and t are each an integer of 0 to 3 with the proviso that not both are simultaneously 0; R³ and R⁴ are each nitro, carboxyl, halogeno, C_{1.6} alkyl, or the like; q and u are each an integer of 0 to 2 with the proviso that when q or u is 2, R³s or R⁴s may be different from each other; and Y is CO or NR⁵CO (wherein R⁵ is hydrogen or the like), with the provisos that when Y is CO, p is 1 and that when p is 0 and Y is NR⁵CO, n is not 0.

it.

(57) 要約:

A. State

本発明は、一般式(I)

$$(OH)p \longrightarrow Y + \left(\stackrel{R^1}{\stackrel{\longleftarrow}{\stackrel{\longleftarrow}{\bigcap}} m} S(O)n - \left(\stackrel{\bigcirc{OH}}{\stackrel{\longleftarrow}{\bigcap}} (OH)t \right)$$

$$(R^3)q \longrightarrow (R^4)u$$

$$(I)$$

mは1~6の整数を表し、

nは0~2の整数を表し、

p、tは0~3の整数を表し、同時に0になることはない。

 R^3 、 R^4 は、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 C1 ~ C6 アルキル基等を表わし、

q, uは0~2の整数を表わし、

q, uが2のとき、R³、R⁴は、それぞれ相異なっていてもよく、 YはCOまたはNR⁵COを表し、

R5は水素原子等を表す。

ただし、YがCOのときは、pは1であり、

また、pが0でYがNR5COのときは、nは0でない。]で表わされるフェノール性化合物、およびそれらのうち一種を含有することを特徴とする記録材料である。この記録材料は高い光安定性を有する。

明 細 書

フェノール性化合物及びそれを用いた記録材料

技術分野:

本発明は新規なフェノール性化合物、およびそれを含有した画像の保存安定性に優 れた記録材料に関する。

背景技術:

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できるごとから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分(以下「地肌」という)の白度が保持され、又発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、長期保存安定性の面から、特に画像の耐光性に優れた記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされているが、発色の感度、地肌並びに画像の保存性などのバランスが良く、充分に満足できるものは未だ見出されていない。

また、本願発明に関連する化合物として特開平2-204091号公報、特開平1-72891号公報、および特開平4-217657号公報にフェノール性化合物が顕色剤として開示されているが、更に地肌及び画像の保存性について高い効果を示す優れた記録材料を提供する技術が求められている。また、本願発明に係る化合物に類似する化合物が特開昭62-10502、特開昭61-27955に記載されているが、これらの用途は農薬であり、顕色剤として必須である水酸基を有していない。

発明の開示:

本発明は一般式(I)

$$(OH)p \longrightarrow Y + \begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ M \end{pmatrix} \longrightarrow S(O)n \longrightarrow (R^4)u$$
 (I)

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C1\sim C6$ アルキル基を表し、

 $mは1 \sim 6$ の整数を表し、

nは0~2の整数を表し、

p、tは $0\sim3$ の整数を表し、同時に0になることはない。

 R^3 、 R^4 は、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、 $C1\sim C6$ アルコキシ基、 $C1\sim C6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、 フェニルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基を表し、

- q, uは $0\sim2$ の整数を表わし、
- q, uが2のとき、R³、R⁴は、それぞれ相異なっていてもよっく、

YはCOまたはNR5COを表し、

 R^{5} は水素原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、YがCOのときは、pは1であり、

また、pが0でYがN R 5 C O のときは、n は0 でない。] で表わされるフェノール性化合物およびそれらの化合物のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料である。

ここで一般式(I)において、

 R^{-1} 、 R^{-2} としては水素原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C1\sim C6$ アルキル基、

 R^3 、 R^4 としては、ニトロ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、フェニルスルファモイル基、フェニルカルバモイル基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、s e g c g

キル基:メトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、イソプロポキシ基、nーブトキシ基、secーブトキシ基、tertーブトキシ基等のC1~C6のアルコキシ基;メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等のC1~C6アルコキシカルボニル基;メチルスルファモイル、エチルスルファモイル、プロピルスルファモイル基等のC1~C6アルキルスルファモイル基;ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、メチルエチルスルファモイル基等のジC1~C6アルキルスルファモイル基;メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基等のC1~C6アルキルスルカルバモイル基;ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、メチルエチルカルバモイル基等のジC1~C6アルキルカルバモイル基を挙げることができ、

R⁵としては、水素原子;メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、
nープチル基、secーブチル基、tertーブチル基、nーペンチル基、イソペン
チル基、ネオペンチル基、tertーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、
1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;置換され
ていてもよいフェニル基;置換されていてもよいベンジル基を挙げることが出き、該
置換基としては、水素原子、水酸基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子
等のハロゲン原子;メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブ
チル基、secーブチル基、tertーブチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tertーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、1ーメ
チルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;メトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、イソプロポキシ基、nープトキシ基、secーブトキシ基、tertーブトキシ基等のC1~C6のアルコキシ基を挙げることができる。

本発明で使用する一般式(I)で表わされる化合物のうちS(O)nがSの化合物は、一般式(VI)

$$(OH)p \longrightarrow Y \xrightarrow{R^1} X \qquad (IV)$$

$$(R^3)q \longrightarrow Y \xrightarrow{R^2} M X \qquad (IV)$$

[式中R¹、R²、R³、Y、m、p、qは前記と同じ意味を表し、Xは塩素原子、

臭素原子等のハロゲン原子を表す]で表わされる化合物と、

一般式(V)

$$\text{HS} \xrightarrow{\text{(OH)t}} \text{(V)}$$

dilling!

[式中、 R^4 、t, u は前記と同じ意味を表す]で表わされる化合物とをメタノール等の有機溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。 S(O) n が、SO、 SO_2 の化合物は、上記方法で得られた化合物を、適した溶媒中で、過酸化水素水またはm-クロロ過安息香酸等の酸化剤で酸化することにより得られる。

このようにして合成することができる化合物を第1表、及び第2表に示した。

a diggi

		融点(°C)				120-141	166-167	143-146													
		a g	I	I	I	ı	I	I	I	1	I		I	I	I	I	I	I	I	I	I
	R. R.	ಸ್ತ	I	I	I	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	1	4-0H	4-0H	4-0H						
		2	S	SO	so,	S	SO	so,	S	SO	SO,	S	SO	80,	S	80	so,	S	SO	80,	S
第1费	R-C-Z-Z-	c	-	-	-	-	_	-	2	2	2	3	3	က	4	4	4		-	-	
無	0=0	R ²	I	Ι	H _o	Ξ	I	I	I	I	I	Ξ	I	Н	Ξ	Η	Η	Ξ	I	I	Ξ
		_A	Ŧ	T	Τ	Ξ	H	H	Н	Η	I	Ξ	Ι	r	Ξ	Ŧ	I	H	Ξ	I	I
	ER 4X	₽.	Ξ	Ι	Ŧ	I	I	I	I	I	I	Τ	I	Ξ	I	I	I	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	2-CI
		.s	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-ОН	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-OH	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H
		化合物No.		1-2	1-3	-4	1-5	9-1	1-7	8-	6-1	1-10		1-12	1-13	1-14	1-15	1–16	1-17	1-18	I-19

A. ALMI

第1番(つづき)

化合物No.	£	₽ A	<u>"</u> ~	,π. 24.	د	7	ኤ	R	融点(°C)
1-20	2-0H	5-CI	Ŧ	Ŧ	-	SO	4-0H	I	
1-21	2-0H	5-CI	I	I		s0 ₂	4-0H	I	
1-22	2-0H	5-Br	Η	I	1	S	4-0H	Н	
1-23	2-0H	5-Br	Ξ	Ι	-	so	4-0H	H	
1-24	2-0H	5-Br	I	I	1	SO ₂	4-0H	Н	
1-25	2-0H	4-0CH ₃	Ξ	I	-	S	4-0H	Ŧ	
1-26	2-0H	4-0CH ₃	I	I	-	SO	4-0H	I	
1-27	2-0H	4-0CH ₃	ェ	I	-	SO_2	4-0H	Ξ	
1-28	2-0H	5-0CH ₃	I	Ξ	-	S	4-0H	Ι	
l-29	2-0H	5-0CH ₃	I	Ξ	-	SO	4-0H	Н	
I-30	2-0H	5-0CH ₃	Ξ	Ξ	-	SO_2	4-0H	Ŧ	
1-31	2-0H	I	CH3	I	1	S	4-0H	Н	
1-32	2-OH	Ι	CH3	Ξ	1	os	4-0H	Н	
1-33	2-0H	Ŧ	GH ₃	Н	1	² 0S	4-0H	Ŧ	
I-34	2-0H	н	CH ₃	CH ₃	1	S	4-0H	Н	
1-35	2-0H	Н	CH ₃	CH_3	1	os	4-0H	エ	
1-3e	2-0H	Н	CH ₃	CH ₃	1	SO_2	4-0H	Ŧ	
I-37	2-0H	Н	I	I	-	S	2-0H	4-0H	
1-38	2-0H	Η	Ŧ	Ŧ	-	SO	2-0H	4-0H	
I-39	2-0H	Н	Н	Ŧ,	-	SO_2	2-0H	4-0H	
I-40	2-0H	H	I	Ţ	-	S	2-0H	5-0H	
1-41	2-0H	Η	Η	Ξ	-	SO	2-OH	5-0H	
1-42	40-2	н	Ŧ	I	-	SO ₂	2-0H	5-0H	

第1表(つづき)

6	T	Τ	T	T	Т	T	T	T	Τ	Τ	Т	Τ	T	Τ	T	-	201		1	Т	Τ	Т	T	T
融点(°C)																10.4	155-159	189-192	2					
R _a	5-CH,	F10-5			F 2	4-0H	10-10	4-0H	4-0H	4-0H	4-0-F	4-0H	5 =		I	: 3	I	I		I	I			
ጼ	2-0H	2-0H	10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-1	10 5 E0 5	בורים בורים בורים	3-64.		3-0	3-0	2-CH,	2-CH,	2-CH,	7	1	I	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4~0H	4-0H	-
Z	S	SO	SO.	S v	, 6	So	· v.	S	so,	S	တ္တ	SO,	V.	6	လွ	S	S	80,	S	SO	so,	S	SO	5
E	-	Ŀ	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2	3	62	,
Ψ,	I	Ξ	Ξ	I	I	I	I	I	I	Ξ	Ξ	Ŧ	I	I	I	I	I	T,	Ŧ	Ξ	I	I	I	ī
<u>_</u> cc	I	Ξ	I	I	I	I	I	Ξ	I	Ξ	I	I	Ξ	I	Ŧ	I	I	Н	Ξ	Ι	I	Ξ	I	I
Ž.	Ι	I	I	Ŧ	I	I	I	I	x	Н	Н	Н	Τ	Ξ	I	I	Τ	I	Ŧ	Η	I	I	I	I
R³	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-ОН	3-0H	3-ОН	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0н	3-0H	3-ОН	3-0H
化合物No.	1-43	1-44	1-45	1-46	1-47	I48	I-49	1-50	1-51	1-52	1-53	I-54	I-55	1-56	I-57	1-58	1-59	09-	1-61	1-62	1-63	I-64	1-65	99-1

e Alley

第1表(つづき)

	融点(°C)	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,																										
	ຶ້		Ŧ	I	I		= =	c :		Ŧ	T	Ŧ	I	I		= =	F	I	I		- -			4-0H	4-0H	4-0H	5-0H	HO-G
	æ.		4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	1-0-V	10-4	5 6	4-OH	4-OH	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H		ב ר ר	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H		5 6	HO-7	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H
	Z	C	0	S	SO ₂	S	OS.		3 0	08	200	202	n	80	So,	U	,	20	so,	S	So	S	5	7 6	3 8	202	S	SO
		ŀ	<u>.</u>	4	4	-	-	-	-	-	-		-		-	-	-].	-	-	-	-	-	-	- -	-	-		-
	ፚ	ı	= =		I	I	I	I	: 1		= =	: 3	=	(=	I	Ξ	: =	F	I	ਝੁੰ	ਤੰ ਤ	Ę,	, I		-	c	I	I
	<u>~</u>	I	2	= :	Ŧ	I	H	I	I	- 2	=	= =	-	I	I	£	2	5	CH3	GH ₃	ਮੁੰ	£	Ţ	: =		= :	F	듸
	Ţ.	I	I		I.	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH3	5-CI	-5-C	5-C	4-0CH		4-OCH ₃	4-0CH ₃	I	I	-	r	I	Ι	I	I	I				I
	ኇ	3-0H	3-0H	3-01	בוס-ף	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	2-011	HO-s	3-0H	3-0H	3-0H		3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-01		الال-ك 10-ك
11 A 1/m	1C E WINO.	I-67	89-1	1-69	3 6	0/-	1-71	1-72	1-73	1-74	1-75	9/-1	1-77		1-78	1-79	08-1	2	18-1	1-82	I-83	1-84	1-85	98-1	1-87	-88 -88	80-	

estable.

第1報(しむず)

		7	_		_	_	_	_			_		_		_			_	_				_,		_	_		_
融点(°C)																	168-171		151-156	101	194-197	10/-109	212-214					
ar gr	7-0H		5-CH3	5-CH3	5-CH3	4-0H	4-0H	4-0H	5 6	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H		4-OH	I	I	I	: 3			E	I	I	I	I	I
R ⁵	2-0H		7-0H	HO-2	2-0H	3-CH,	3-CH,	3-CH		5 6	2 0	ري-د اي-	2-CH,	2-CH,		2 (213)	I	I	I	4-0H	4-01	4-0H	5 6	4-OH	4-0H	4-OH	4-OH	4-0H
2	SO,	7 0	7	O _N	SO ₂	S	SS	SO.	, ,	2	3 8	2	S	S	Ş	5,	S	SO	so,	· S.	SO	000	3	7	တ္တ	so,	S	SO
٦	-	-	-	-	-	-	-	-	<u> </u>	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1	2	7	က	3
R ²	I	I		c :	=	I	Ξ	I	Ξ	7	: =	=	I	Ξ	I	: -	E	Ŧ	I	Ξ	I	I	2	= :	E	I	Ξ	Η
~	Ι	Ξ		= =	ב	I	I	Ŧ	I	I	I	=	I	I	I		=	F	I	Ξ	Ξ	Ξ	-		Ŧ	I	I	I
₽~	Ŧ	I	I			Н	I	I	T	I	I	:	I	I	I			Ŧ	Ι	I	I	I	I		E :	I	I	I
R3	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	5 6	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H		3-0H	3-0H	3-0H	4-0H	5 5		4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H		4-0H	4-0H	4-0H
化合物No.	0 6- 1	1-91	1-92	1-93		1-94	1-95	96-I	1-97	1-98	66-1	00.	901-	1-101	I-102	1-103	120	50	-102 -1	1-106	1-107	1-108	1-109	1-110	7		1-112	1-113

4.444

第1表(しづき)

			L	-	-				
比合物No.	R ₃	₽.	<u>_</u>	R ²		7	ಸ್ತ	g.	動性(2)
1-114	4-0H	I	=	=	6	8		: :	איזייין כ)
1115	4-0H	I	: =	: -	, ·	5 0	4-OH	Ŧ	
1-116	4-0H		= =		4 4	20 8	4-0H	エ	
I-117	4-OH	I	= =	= =	4 <	3 8	4-9-	I	
118	2-CH ₃	4-OH	: =	: =	-	5 6	4-OH	I	
I-119	2-CH,	4-P	: =	= =	- -	0 8	4-0H	I.	94-96
I-120	2-CH ₃	4-OF	=	= =	- -	3 8	4-0H	I	
1-121	3-CH ₃	4-OH	=	= =	- -	200	4-CH	T	187-189
1-122	3-CH3	4-0H	: =]]	- -	0 6	4-OH	I	
1-123	3-CH ₃	4-OH	Į	= =	1-	3 8	P-0-1	I I	
J-124	3-CI	4-0H	=	= =	1	50	4-OH	I	
1-125	3-CI	4-0H	I	I	-	0 5	4-0H	I	
I-126	3-CI	4-9H	E	T	1-	3 8	4-OH	=	
1-127	3-Br	4-0H	=	= ==	- -	5 0	4-0H	I	
I-128	3-Br	4-0H		= =	- -	2	4-0H	Ŧ	
I-129	3-Br	4-OH	I	= =	- -	3 8	4-0H	I	
I-130	3-CH ₃	4-0H	E	= =	-	20	4-0-4 FO-1	Ŧ.	
I-131	3-CH3	4-OH	F	I	-	, 8	10 1	Ξ.	
I-132	3-CH3	4-OH	Ξ	I	- -	3 8			
I-133	4-0H	I	를	= =	- -	3 0	.# HO-4		
I-134	4-0H	I	ੰਤਿ	= =	-	n 5	4-0H	I.	
I-135	4-0H	I	Ę	ŢŒ.		3 8	4-0H	T .	
1-136	4-0H	ı	2	= =		200	4-0H	Ŧ	
1	,	=	5	<u> </u>	_	S	4-0H	ı	

and Mile

第1表(しいき

				_			<u>,</u>	_	_		- -		-,	,								_
融点(°C)			178-180		224-226				145-147		180-183							150-152		207-209	184-186	122-125
år	I	Ŧ	4-0H	4-0H	4-OH	5-0H	5-0H	5-OH	5-CH,	5-CH,	5-CH3	4-0H	4-0H	4-0H	I	I						
R ₅	4-0H	4-OH	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	3-CH,	3-CH,	3-CH,	3-0-	3-0	3-CI	2-CH ₃	2-CH3 *	2-CH ₃	4-OH	4-0H
2	SS	80,	S	SO	so,	S	SO	SO ₂	S	SS	202	S	SS	SO,	S	So	SO2	S	SS	80,	80,	S
٤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	Ŗ H	£	Ŧ	Ξ	Ξ	F	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	I	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	I	Ξ	Ş.	Ξ	Ξ	Ξ
Ē	GH ₃	Ŗ,	Ŧ	Ξ	Ξ	I	Ι	Н	ェ	Ξ	Ξ	I	Ξ	Ξ	Ξ	I	ェ	ェ	ェ	Ξ	Ξ	Ŧ
₽.	Ξ.	Ξ	Ι	Н	I	Н	Н	Н	Н	Н	H	Ŧ	Ŧ	Ξ	Η	I	Ŧ	I	Н	Η	Ι	2-0H
R	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-NO ₂	4-0H
化合物No.	1-137	I-138	I-139	1-140	1-141	1-142	1-143	1-144	1-145	1-146	1-147	-148	I=149	I-150	1-151	1-152	I-153	I-154	F155	I-156	1-157	1-158

A. Hilliam

		器	000	100-100	801_001	191-193		222-224						
		R]	= =		I	4-0H	4-OH	5-0H	5-0H	4-0H	4-0H	4-04	4-0H
	R ⁵	R ₅	4-0H	4-0-F	4-0H	4-OH	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-CH,	2-CH,	2-CH	2-CH,
		2	SO	SO,	80	80,	SO	SO_2	SO	80,	SO	SO,	05	80,
			-	-	2	2	-	-	1	1	-	_	-	-
	- Z u	۳,	Ξ	I	E	ェ	포	I	Ŧ	I	Ξ	Ŧ	Ŧ	I
第2表	$\begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ R^2 \end{pmatrix}$	ω_	I	Ξ	王	Ŧ	포	ェ	듸	I	Ξ	I	I	I
紙	⊼-≤ 	R ⁷	Ŧ	エ	Τ	Ŧ	エ	ᄑ	푀	エ	Ŧ	I	Ŧ	T
	R, 4, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7, 7,	₽	H	I	I	I	T	I	I	エ	I	I	I	I
	ς Σ, 4χ	R ₃	エ	エ	T	Ŧ	Ξ.	=	Ξ.	T	エ	Ŧ	Ξ	Т
		合物No.	<u>-</u>	12	65	4- -	را <u>-</u>	0-=		ρ -	6-1	1-10	<u>-</u>	11-12

add His

第2裝(つづき

翻			3	138-139	94-196				T	3	203-204		212-213				50-161	0	00,	081-9/1	185-188	- - - -
-	+	+	+		=	+	+	4	+	18	4	\dashv	21	_	-	-	1 #	2	- -	4	12	-
P.	10-1	5 5	E =	Ε :	= =		c =			c 3	= :	= :	I	I	Ŧ	T	: =	= =	= =	= =	c I	•
P.	9-CH	2 2	2 LO	5	10-4 10-4	ב ל		10 0		- N	5 6	- - - - - - - -	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	5 5	5 5	4-0H	- :;
Z	Ç,	3 5	200	3 5	က္ကိုင္ပ	3 8	5 5	3 8	5 5	3 6	3 8	200	SO ₂	SO	SO_2	SO	SOS	308	300	202	80,	7 _
ء	-	-	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
R2	I	I	= =	= =	= =	: =	: =	= =	=	=	: -	= =	E	Ξ	I	ェ	Ξ	Ξ	=	=	I	
ū	Ξ	I	: =	:]]	= =	Ī	I	: 1	I	I	1	= 3	<u> </u>	Ŧ	Ŧ	I	Ξ	Ξ	F	I	=	
٦,	Ŧ	I	ਤਿ	- E	E	I	F	I	I	I	I	-	=	I	Ŧ	I	Ŧ	I	T	I	I	
P.	I	Ι	Ξ	I	I	I	Ξ	I	I	I	I	I	= =	I.	I	I	Н	I	I	I	I	
<u>ب</u>	Ξ	I	Ŧ	 	2-CH,	2-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CI	4-CI	7-p.	4-Dr	4-Br	2-0CH ₃	2-0CH ₃	3-0CH ₃	. 3-0CH ₃	4-0CH ₃	4-0CH ₃	
化合物No.	11-13	11-14	11-15	11-16	11-11	H-18	1-19	11-20	11-21	11-22	11-23	11-24	11-25	20	07_11	11-2/	11–28	11-29	11–30	11-31	11-32	

第2表(つづき)

e Adapt

			_										_							
强						929-925	667_767			200 000	202-203					205-206	707 700			
R	I	: =	= =	= =	= I	= =	= =	= =	= =	= =	= =	= =	= =	= =====================================	= =		= =	= =	= =	T
R,	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	- A	4-0-F	4-0-H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H						
7	So	SO.	5	3 6	205	30.	5 6	30%	SOS	30.5	200	300	200	3 6	SOS	S	308	SO.	308	50%
E	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
מ	I	F	I	I	I	I	I	I	Ξ	I	I	I	=	I	=	I	Ξ	F	F	Ξ
R.	I	Ŧ	I	F	I	F	Ξ	I	F	Ξ	I	=	Ŧ	I	I	I	Ξ	I	Ξ	Ξ
R,	Ë	I	I	I	I	F	I	I	I	エ	Ξ	I	I	I	Ξ	I	I	I	I	Ξ
₽.	I	I	I	I	エ	ェ	I	Ξ	I	I	I	I	I	Ŧ	I	I	I	I	Ŧ	Τ
°S.	2-CO ₂ CH ₃	2-CO ₂ CH ₃	3-CO ₂ CH ₃	3-CO ₂ CH ₃	4-CO ₂ CH ₃	4-CO ₂ GH ₃	3-CO ₂ CH ₂ CH ₃	3-CO2CH2CH3	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃	2-C0 ₂ H	2-CO ₂ H	3-CO ₂ H	3-C0 ₂ H	4-CO ₂ H	4-CO ₂ H	3-CONHCH ₃	3-CONHCH ₃	4-CONHPh	4-CONHPh
化合物No.	11-33	11–34	11–35	11–36	11-37	11-38	11–39	11-40	11-41	11-42	11-43	11-44	11-45	11-46	11-47	11-48	11-49	11-50	11-51	11-52

સ્ત્રહ્માં

第2聚(つづき)

	配加	T		T		T		T	796	Ì		T	0.50		R/1-0/	100	126	T	T	T	T
	虚	1					1		785-787	3			265-260	3 5		100-100	3				
	a B	ı	= =	= =	= =	= =	= =		= =	: =	: =	= =	= 1	= =	= 3	= =	: =	= =	= =	= =	= =
	R³	4-0H	4-0H	4-0-F	4-0-4	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	7-0	5 5	4-0-4	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H
	7	C.	S	200	300	202	SO,	SO	SO,	SO	SOS	308	SO.	70	5	SO,	Ú.	100	3 6	3 0	9
	د	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ዄ	I	I	I	=	I	I	ェ	I	Ξ	Ξ	F	Ξ	I	=	I	=	I	I	I	I
	æ	Ξ	I	Ξ	Ξ	I	I	I	Ξ	Ξ	I	I	I	I	I	I	Ŧ	I	Ξ	Ξ	Ξ
	<u>`</u> œ	Ŧ	I	I	I	I	Ŧ	I	I	Ŧ	Ŧ	F.	Æ	I	I	Ŧ	I	§ I	I	I	I
	<u></u> E	I	I	I	エ	ェ	Ξ	I	ェ	Ξ	Ξ	Ξ	I	I	I	I	4-CH,	4-CH,	4-CH,	4-0CH,	4-0CH,
	ŗ.	3-CON(CH ₃) ₂	3-CON(CH ₃) ₂	2-SO ₂ NH,	2-SO ₂ NH ₂	3-SO ₂ NH ₂	3-SO ₂ NH ₂	4-SO ₂ NH ₂	4-SO ₂ NH ₂	4-SO ₂ NHPh	4-SO ₂ NHPh	Ξ	I	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H
11 4 11	化合物No.	11-53	11-54	11-55	11-56	11-57	11-58	11-59	09-11	11-61	11-62	11–63	11–64	11-65	99-11	19-11	89-II	69-11	11-70	17-11	11-72

S. Adjopp

_				_		_																		
1	墨河			141-142									25, 17,	5/1-1/3	202-204	254-256	181-182		200-202	500 500				
9	<u>.</u>	I	= :	I	I	I	I	I	I	: =			= =	= = =		I	Ξ	I	I]3			I	
50	۲	4-0H	=		I	I	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	5	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	I				4-0H
_	7	80,	,	?	SO	50_2	S	80	so	S	SO	80,	S	So		202	S	SO	so,	ci	CV.	3 8	200	S
2	=	-	-	- -	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-		-	-	_	-	-	-	- .	_
Ω ₂		I	I	: :			T	ェ	Ξ	I	Ι	I	エ	Н	ב	= =	Ξ:	I	Η	Η	I	I	: :	С
<u>_</u> c	: :	I	I	-				Ŧ	되	되	I	Ξ	Ŧ	Н	1	= ==	= =	Ξ :	Ŧ	I	I	I	2	 _
Έ.	=		I	I		= =	5	5	£	됩	r L	윤	Ì	I	I		= =	= =		I	I	I	Ę	5
₽.	4-004	1 0013	I	I	I			= =						r :	I	4-CH,	4-CH	4-0-19			I	I	I	
ሚ	2-0H	10-6	2 00	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	HO-2	F0-2	10-6	2 OH	-0-F	1000	EO-s	3-OH	3-OH	3-0H	3-0H	200		3-OH	3-OH	
化台物No.	11-73	11-74	12-11	2	9/-11	11-77	11-78	11-79	11-80	11-81	11-82	11-83	11-84	11-85	3	98-11	11-87	11-88	11-89	06-11	11-01	5 3	11-92	

अधिम्

第2表(つづき

		·	τ=	1	<u> </u>	1	_	1	_	_	,		т-	1	_	1_	Т.		, -	
翻			158-159	191-192	238-239	163-164	220-221	211-215							180-181	215-217	276-277			
g.	F	Ŧ	I	Ŧ	I	I	Ŧ	I	I	I	Ŧ	I	I	I	T	I	I	I	I	I
P.	4-OH	4-0H	4-PH	4-0H	4-OH	4-0H	4-OH	4-GH	I	I	I	4-GH	4-OH	4-OH	4-OH	4-OH	4-OH	4-OH	4-0H	4-0H
2	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO,	S	SO	so,	S	80	SQ,	S	SO	SO ₂
_	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ω,	I	Ŧ	Ξ	I	Ξ	I	Ξ	Ξ	Ŧ	I	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	Ŧ	Ξ	I	I	エ
Ē	I	I	I	Ŧ	I	H	H	I	Ŧ	I	Ξ	Ξ	Ξ	I	Ŧ	Ξ	Ξ	I	I	I
R,	CH,	CH³	Ph	РЪ	Ph	Н	Ι	Ť	I	I	Ŧ	£ £	£	£	Ph	전	윤	(3-OH)Ph	(3-0H)Ph	(3-0H)Ph
₽ X	Τ	Н	Ŧ	I	I	I	I	I	I	I	Ή	I	I	ェ	I	Н	I	r	Н	I
.g	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	3-0H	3-0H	3-0H
化合物No.	II-93	11-94	11–95	96-11	11-97	86-II	66-11	11–100	11-101	11-102	1103	104	11-105	106	11-107	II-108	109	11-110	11-111	11-112

A. Adapt

N

第2報(つづき)

г		_	1			T	_	_	_	_							_								
	融点							164-167	221-225		205-208	228-220	250 230	193-196	240-049	240 243	134-139	156-157		130-132	166-171		232-233	185-18 ₆	174-17E
	a.]		I	I		I	T		I	I		I	ī		Ξ	I]	=	I	-	_	エ	I
	R		4-0H		4-0H		4-01	ב ס	4-0H	5	4-OH	4-0H	100	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -	4-0H		4-OH	4-0H	4-0H		4-0H	4-0H	5	40H	4-0H
	7		S	3	ည	S0 ₂	O.	22	S	O'S	200	S0 ₂	U	2	20°	c	7	SO ₂	So,		2	v.		S	S
L	=		-	-	-	-	-		-	_	-		_	1	_	c	,	2	7	-	-	_	1	-	-
1	~		I]	= :	I	I			I		E	I		Ε	I	:		I]		I	=		
7	<u>Y</u>		I	I	=		ェ	=	E .	I	=	Е	I	=	-		: =		I	프	5	I	3	= :	
7	צ	100170	(4-OT/Th	(4-0H)Ph	(4-0U)PL	U-ICIO E	I	ı	= 0	ī	ď		c-Hexy	-Hower	C loxyl	I	ı	= :	E	ī		ב	ī		
Ω.	-]		Τ	I		4-00H3	2-0H			-C.	5 =	_	I		=	I		1 OCH3	I	ONT	1 NC2	2-C	HO-C	200
ű.		4-0H	4-05	10.	4-0H	2-CH	E 1	4-SO ₂ NH,	3-0CH.	6	4-0CH,	3-0H	5	3-0H	HO-6	- 0	2-0H	2-NO.	7000	HO-7	2-OH		H0-2	2-0H	
化d物No.	377	-113	11-114		11-115	11-116	11-117	/	11-118	=	11-11	11-120	101	171_11	11-122	=	11.23	11-124	11-125	77	11-126	1-197	/7/	11-128	

本発明は発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。

本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロースなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散がある。 散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

発色性染料に対する一般式(I)で表される化合物の使用割合は、発色性染料1重量部に対して、一般式(I)で表される化合物が1~10重量部、好ましくは1.5~5重量部である。

本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式(I)で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ1種または2種以上含有させることができる。

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、 例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および/また は下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防 止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要 に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ 染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕 色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、

- 3-ジエチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- 3-ジブチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、

3-(N-xチル-N-4ソプチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

- 3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
- 3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- 3 ジエチルアミノー7- (o クロロアニリノ) フルオラン、
 - 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、
 - 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 - 3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 - 3ーピロリジノー6ーメチルー7ーアラリノフルオラン、
 - 3-ピペリジノー6-メチルー7-アラリノフルオラン、
 - 3-ジメチルアミノー7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、
 - 3ージペンチルアミノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、
 - 3-(N-エトキシプロピルーN-エチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、
 - 3-ジブチルアミノー7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、
 - 3 ジエチルアミノベンゾ〔a〕 フルオラン、
 - 3-ジメチルアミノー6-メチルー7-クロロフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、
 - 3 ジエチルアミノ-7 ジベンジルアミノフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノー6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、
 - 3, 6-ドメトキシフルオラン
- 2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル) アミノフルオラン等が挙 げられる。

また、近赤外吸収染料としては、

3-(4-(4-(4-r-1)/)-r-1/) r-1/-6-x+n-7-0 r-1/-6-x+n-7-0

3, 6, 6, 6, -トリス(ジメチルアミノ) スピロ〔フルオレン-9, 3, -フタリド〕等が挙げられる。

前記の顕色剤としては、ビスフェノールA、4,4′-secーブチリデンビスフ ェノール、4, 4' -シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2 - ジメチル - 3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2' -ジヒドロキシジフェニル、 ペンタメチレンービス $(4 - \forall x)$ にいっと、2、2 - ジメチルー3、3 ージ(4ーヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2ージ(4ーヒドロキシフェニル) ヘキサン等のビスフェノール化合物、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安 息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル 酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス〔4-(オクチルオキシカルボニルア ミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸〕亜鉛等のサリチル酸金属塩、4,4′ージヒドロ キシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロ キシー4' ーメチルジフェニルスルホン、4 ーヒドロキシー4' ーイソプロポキシジ フェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -ブトキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, ルスルホン、4, 4' -ジヒドロキシー3, 3', 5, 5' -テトラブロモジフェニ ルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒド ロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒド ロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒド ロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノー ル、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノ ンーモノベンジルエーテル、更にトリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメ チルスルホン類、4, 4' -ビス (p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、2,4-

ジヒドロキシー2′ーメトキシベンズアニリド、または式 (VI)、

$$\mathsf{HO} - \mathsf{SO}_2 - \mathsf{OCH}_2 \mathsf{CH}_2 \mathsf{OCH}_2 \mathsf$$

(bは0~6までの整数)

で表わされるジフェニルスルホン架橋型化合物もしくはそれらの混合物等を挙げることができる。

画像安定剤としては、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)
-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などの
エポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4(α-(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキジジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩
(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(1- アナルフェノール)類、1- アルスルホンのジェーテル類、1- アルカン、1- アルカルバゾール、1- アルカン ボーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、1- アルカン ボーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、1- アルカン ボーテル、1- アルカルビフェニル、1- アルカルビフェニル、1- アルカル・ディー・アルカル・ボーテル、1- アルカル・ボーテル、1- アルカル・ボーテル、1- アルカル・ディー・アル・1- アルカル・ボーテル、1- アルカル・1- ア

填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタ

ン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

・ 分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルの ナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

酸化防止剤としては2,2′ーメチレンビス(4-メチルー6-tert-ブチル フェノール)、2, 2' ーメチレンビス(4 ーエチルー6 - t e r t - $ilde{y}$ チルフェノ ール)、4,4′ープロピルメチレンビス(3ーメチルー6ーt $e^{i\hbar}$ r tーブチルフェ ノール)、4, 4' ープチリデンビス(3ーメチルー6ーtertーブチルフェノー ル)、4,4′ ーチオビス(2 ー t e r t ーブチルー5 ーメチルフェノール)、1,1, 3-トリス (2-メチルー4-ヒドロキシー5-tertーブチルフェニル) ブタン、 1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシー5-シクロヘキシルフェニル) プタン等を挙げることができる。これらのうち2,2′-メチレンビス(4-メチル -6-tert-7fh-tert-7fh-tert-6tertーブチルフェノール)、4,4′ープロピルメチレンビス(3ーメチルー6- t e r t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス (2 - メチルー4 - ヒドロキ シー5 - t e r t - ブチルフェニル)ブタン、1,1,3 - トリス(2 - メチルー4 ーヒドロキシー5-シクロヘキシルフェニル)ブタンは、本発明化合物の耐湿熱性の 向上に有効な化合物であり、特に1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ ヒドロキシー5-シクロヘキシルフェニル)ブタンは優れた効果を有する。

減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導 体等を挙げることができる。

粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、 カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することがで きる。

光安定剤としては、フェニルサリシレート、p‐tert‐ブチルフェニルサリシ レート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、 2-ヒドロキシー4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-オクチ ルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 4' ージメトキシベンゾフェノン、2 ーヒドロキシー4 ーメトキシー5 ースルホベン ゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2′-ヒドロキシー5′-メ チルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3',5'-ジ-tertーブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t $e \ r \ t - ブチルー5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、<math>2 - (2')$ ーヒドロキシー3', 5' ージーtertーブチルフェニル)-5 ークロロベンゾト リアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3',5'-ジーtert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル) -5′-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 $2-[2'-ヒドロキシー3',5'-ビス(\alpha,\alpha-ジメチルベンジル)フェニル]$ -2H - ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3'-ドデシルー5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロキシ-3′-ウンデシルー 5' -メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3'-ウンデシルー5′ーメチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3'ートリデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2′ーヒドロキ シー3' ーテトラデシルー5' ーメチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2')ーヒドロキシー3′ーペンタデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、 2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル) ヘンゾトリ アゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル) オキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー4'-(2''-エ

チルオクチル) オキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2′-ヒドロキシー4′ - (2"-プロピルオクチル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2.-ヒドロキシー4′-(2″-プロピルヘプチル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾー ル、2 - [2' - ヒドロキシ - 4' - (2'' - プロピルヘキシル) オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘキシル) オ $_{*4444}$ キシフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー4'-(1'-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロキシ-4′ ドロキシー4'-(1'-プロピルオクチル) オキシフェニル) ベンゾトリアゾール、 2 - [2' - ヒドロキシー 4' - (1'' - プロピルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1'-プロピルヘキシル) オキシフェニル〕ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールとメチルー3ー〔3ーt ert-7 fu-5-(2H-4) fu-4 ェニル〕プロピオネートとの縮合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2′ ーエチルヘキシルー2ーシアノー3、3ージフェニルアクリレート、エチルー2ーシ アノー3, 3ージフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、 ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ービ ス(2, 2, 6, 6- テトラメチル-4- ピペリジル) エステル、2-(3, 5- ジ-tert-ブチル) マロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ ペリジル)エステルなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤などを挙げることができ る。

蛍光染料としては、以下のものが例示できる。

- 4, 4'-ビス〔2-アニリノー4-(2-ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ)スチルベンー2, 2'-ジスルホン酸=ニナトリウム塩
- 4, 4'-ビス〔2-アニリノー4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ)スチルベンー2, 2'-ジスルホン酸=ニナトリウム塩
 - 4, $4' \forall x (2 x + + y 4 (2 t + y + z + x))$ $r \in J 1, 3,$

5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2′-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

, 4' -ビス〔2-メトキシー4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ)スチルベンー2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

, 4' ービス〔2-m-スルホアニリノー4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ〕スチルベンー2, 2' ージスルホン酸= 二ナトリウム塩

4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1、3、5-トリアジニルー<math>6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1、3、5-トリアジニルー<math>6-アミプ)スチルベンー2、2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

, 4' - \forall \mathbf{Z} $(2-\mathbf{p}-\mathbf{Z}$ \mathbf{Z} \mathbf{Z}

, 4' ービス〔2 ー (2 , 5 ー 9 スルホアニリノ) -4 ー 9 ェノキシアミノー 1 , 3 , 5 ー トリアジニルー 6 ー アミノ〕 スチルベンー 2 , 2' ー 9 スルホン酸 = 六ナトリウム塩

, 4' ービス〔2 ー (2, 5 ージスルホアニリノ) ー 4 ー (p ーメトキシカルボニルフェノキシ) アミノー 1, 3, 5 ートリアジニルー 6 ーアミノ〕 スチルベンー 2, 2' ージスルホン酸=六ナトリウム塩

, 4' - ビス〔2 - (2, 5 - ジスルホアニリノ)- 4 - ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5 - トリアジニル- 6 - アミノ〕スチルベン- 2, 2' - ジス

ルホン酸=六ナトリウム塩

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤(酸性物質)を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

その際使用する顕色剤または本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質、蓚酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、スイアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、p-tertーブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3-ラーtertーブチルサリチル酸、3-メチルー5-ベンジルサリチル酸、3-フェニルー5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジー(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシー1-ベンジルー3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、p-フェニルフェノールーホルマリン樹脂、p-ブチルフェノールーアセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤、これらフェノール樹脂系顕色剤、これらフェノール樹脂系類色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

発明を実施するための最良の形態:

次に、実施例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。なお、以下に示す部

は重量基準である。

実施例1

 2^{-} ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノンの合成 (化合物 N o. I-4)

撹拌機、温度計を備えた200mlの4ロフラスコに4ーメルカプトフェノール10.0g(79.4mmol)、水酸化カリウム5.3g(80.4mmol)、メタノール100mlを常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を10℃まで冷却し2´ーヒドロキシフェナシルブロミド16.9g(78.6mmol)を添加し、常温で3時間撹拌した。反応終了後、メチルイソブチルケトン(以下MIBK)で抽出し、減圧下でMIBKを留去し、トルエンで再結晶して2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン 19.0gを得た。収率は93%、融点は139-141℃であった。

実施例2

 2^{-} ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル) アセトフェノン の合成 (化合物No, I-5)

撹拌機、温度計を備えた100m104口フラスコに 2^- ーヒドロキシー2-(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン6.0g(23.1mmo1)、酢酸50m1 を常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水2.8g(24.7mmo1)を添加し、常温で12時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5g を添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、酢酸エチルで再結晶して 2^- ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン 4.5gを得た。収率は71%、融点は166-167%であった。

実施例3

撹拌機、温度計を備えた100mlの4ロフラスコに2 ーヒドロキシー2-(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン6.0g(23.1mmol)、クロロホルム50mlを常温で添加した。この溶液に75%m-クロロ過安息香酸11.2g(48.5mmol)を常温で少量づつ添加し、4時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でクロロホルムを留去し、トルエンで再結晶して2 ーヒドロキシー2-(4ーヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン 5.0gを得た。収率は74%、融点は143-146℃であった。

実施例4

 4^{-} ーヒドロキシー 2-(4-ヒドロキシフェニルチオ) アセドフェノンの合成 (化合物 No. I-106)

 2^- ーヒドロキシフェナシルブロミドを 4^- ーヒドロキシフェナシルブロミドに変えた以外は実施例1と同様に反応及び処理を行い、 4^- ーヒドロキシー2- (4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン 17.5gを得た。収率は86%、融点は194-197%であった。

実施例5

 4^{-} -ヒドロキシー2 - (4-ヒドロキシフェニルスルフィニル) アセトフェノン (化合物No. I-107)

2 ´ーヒドロキシー2 ー (4 ーヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノンを4 ´ーヒドロキシー2 ー (4 ーヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノンに変えた以外は実施例2と同様にして、4 ´ーヒドロキシー2 ー (4 ーヒドロキシフェニルスルフィニル) アセトフェノン4.8g得た。収率75%。融点:167-169℃、

実施例6

4´-ヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノンの 合成(化合物 No. I-108)

ヒドロキシー 2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンに変えた以外は実施例 3 と同様にして、4 $^-$ ーヒドロキシー 2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン 5.4 gを得た。収率は80%、融点は212-214 $\mathbb C$ であった。

実施例7

2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル) アセトアニリドの合成(化合物 No. II-1)

撹拌機、温度計を備えた100m1m04ロフラスコに2-(4-EFD+2)フェニルチオ)アセトアニリド 6.0g(23.2mmo1)、酢酸50m1を常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水 2.8g(24.7mmo1) を添加し、常温で12時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド 0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して2-(4-EFD+2)ェニルスルフィニル)アセトアニリド 5.9gを得た。収率は93%、融点は208-210 $\mathbb C$ であった。

実施例8

2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリドの合成(化合物 No. II-2)

撹拌機、温度計を備えた100m1m04ロフラスコに2-(4-E)ドロキシフェニルチオ)アセトアニリド 6.0g(23.2mmo1)、酢酸50m1を常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水 5.6g(49.4mmo1) を添加し、常温で4時間撹拌した後、100で5時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して2-(4-E)とドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド 5.8gを得た。収率は86%、融点は188-189であった。

実施例9 (感熱記録紙の作製)

染料分散液(A液)

3-ジーn-ブチルアミノー6-メチル-7-アニリノフルオラン 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液

8 4 部

顕色剤分散液(B液)

 4^- ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノン(化

編集合物No. I-108)

16部

ポリビニルアルコール10%水溶液

84部

填料分散液 (C液)

炭酸カルシウム

27. 8部

ポリビニルアルコール10%水溶液

26. 2部

水

71部

1

塗布液は、A~C液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで充分に摩砕して、A~C液の各成分の分散液を調整し、A液1重量部、B液2重量部、C液4重量部を混合して調整した。この塗布液をワイヤーロッド (No. 12)を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した(塗布量は乾燥重量で約5.5g/m²)。

実施例10

実施例9の顕色剤の代りに3´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン(化合物No.I-60)を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

実施例11

実施例9の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド(化合物No. II-2)を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

実施例12

実施例9の顕色剤の代りに2´ーヒドロキシー(4ーヒドロキシフェニルチオ)-2ーアセトアニリド(No. II-65)を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

実施例13

実施例9の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)-(2'-ヒドロキシー5'-クロロ)アセトアニリド(No. II-127)を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

実施例14

実施例9の顕色剤の代りに2-フェニルチオー2 ーヒドロキシュアセトアニリド (No. II-74)を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

比較例1

実施例9の顕色剤の代りに4-ヒドロキシー4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

比較例2

実施例9の顕色剤の代りに2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

比較例3 (特許公報2615073号記載の化合物)

実施例9の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンを用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

比較例4 (特開平2-204091号公報記載の化合物)

実施例9の顕色剤の代りに3',4'ージヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェ ニルスルホニル)アセトフェノンを用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感

熱記録材料を作成した。

RIAL HIP

比較例5 (特開平4-217657号記載の化合物)

実施例9の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)-アセトアニリドを用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

試験例1 (発色感度の比較)

.

実施例 $9\sim12$ 、比較例 $1\sim4$ で作製した感熱記録紙について、感熱紙発色試験装置(大倉電気製 TH-PMD型)を使用し、1 ドットあたり0. 3 8 m J、0. 5 0 m J o 条件で発色させその印字濃度をマクベス濃度計RD-5 1 4 で測定した。その結果を第3 表に示した。

9

distant.

a

第3表

《発色感度の評価結果》				
	エネルギー量			
	0.38mj/dot	0.50mj/dot		
実施例9	0.36	0.82		
実施例10	0.42	0.90		
実施例11	0.36	0,90		
実施例12	0.33	0.94		
比較例1	0.85	1.19		
比較例2	0.57	1.15		
比較例3	0.88	1.19		
比較例4	0.21	0.47		

※数値はマクベス値を表す。

WO 01/25193

PCT/JP00/06892

試験例2 (耐湿熱性試験)

実施例 $9\sim14$ 、比較例 $1\sim5$ で作製した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その飽和発色させた発色画像について恒温恒湿槽 GL-4 2型(二葉科学製)中、50 \mathbb{C} 、湿度 80 %の条件で耐湿熱性試験を行い、2 、24 時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第4 表に示した。

AMALIE .

試験例3 (耐光試験)

3

実施例 $9\sim14$ 、比較例 $1\sim5$ で作製した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その発色画像について耐光試験機(スガ試験機(株)製、紫外線ロングライフフェードメエーター FAL-5型)を使用して耐光性試験を行い、4 8 時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第4 表に示した。

3

第4表

《地肌及び画像の評価結果》

	地 肌			画	像			
	オリジナル	耐湿	熱性	オリジナル	耐 光 性			
		2hr	24hr		6hr	12hr	24hr	48hr
実施例9	0.05	0.05	0.05	1.13	1.10	1.06	1.03	0.95
					<98>	<94>	<91>	<85>
実施例10	0.06	0.07	0.07	1.12	1.14	1.09	1.06	0.90
					<102>	<97>	<94>	<80>
実施例11	0.05	0.05	0.05	1.17	1.11	0.98	0.91	0.74
					<95>	<83>	<78>	<63>
実施例12	0.07	0.06	0.06	1.32	1.29	1.26	1.33	1.35
					<98>	<95>	<101>	<102>
実施例13	0.06	0.06	0.06	1.23	1.20	1.21	1.13	1.07
					<98>	<98>	<92>,₁	<87>
実施例14	0.05	0.05	0.05	0.58	0.65	0.57	0.55	0.48
					<112>	<98>	<95>	<83>
比較例1	80.0	0.07	0.07	1.26	1.08	0.60	0.29	0.14
					<86>	<48>	<23>	<11>
比較例2	0.10	0.10	0.10	1.25	1.19	1.08	0.96	0.76
					<96>	<87>	<76>	<61>
比較例3	0.11	0.16	0.18	1.22	1.23	1.11	1.00	0.59
					<101>	<91>	<82>	<48>
比較例4	0.09	0.09	0.09	1.06	1.03	0.96	0.82	0.72
					<97>	<91>	<77>	<68>
比較例5	0.04	0.04	0.05	1.25	1.23	1.14	1.07	0.89
					<98>	<91>	<85>	<72>

[※] 数値はマクベス値を表し、〈〉内は画像残存率を表す。

産業上の利用可能性:

本発明のフェノール性化合物を顕色剤として用いた記録材料は、従来知られている記録材料よりも画像の保存安定性が向上し、発色の感度、地肌並びに画像の保存性に優れる記録材料を得ることができる。

.

e de Mi

請求の範囲

1. 一般式(I)

$$(OH)p \longrightarrow Y + \begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ M \end{pmatrix} = S(O)n \longrightarrow (R^4)u$$
 (I)

[式中、R¹、R²は、水素原子、C1~C6アルキル基を表し、

mは1~6の整数を表し、

nは0~2の整数を表し、

p、tは0~3の整数を表し、同時に0になることはない。

 R^3 、 R^4 は、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、 $C1\sim C6$ アルコキシ基、 $C1\sim C6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基を表し、

q, uは $0 \sim 2$ の整数を表わし、

q, uが2のとき、R³、R⁴は、それぞれ相異なっていてもよく、

YはCOまたはNR⁵COを表し、

R⁵は水素原子、C1~C6アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、YがCOのときは、pは1であり、

2. 一般式(II)

$$(OH)p \longrightarrow NR^5CO + \begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ R^2 \end{pmatrix} \longrightarrow S(O)n \longrightarrow R^4$$
 (II)

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、m、n、p、t は前記と同じである。ただし

p、tが0である場合を除く。]で表わされるフェノール性化合物。

3. 一般式(III)

2.44

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、m、n、t は前記と同じである。ただしt が0 である場合を除く。〕で表わされるフェノール性化合物。

4. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式 (I)

$$(OH)p \longrightarrow Y + \begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ M \end{pmatrix} = S(O)n - (OH)t$$

$$(R^3)q \longrightarrow Y + \begin{pmatrix} R^1 \\ C \\ R^2 \end{pmatrix} = (OH)t$$

$$(R^4)u \longrightarrow (R^4)u$$

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C1\sim C6$ アルキル基を表し、

mは1~6の整数を表し、

nは0~2の整数を表し、

p、tは0または1の整数を表し、同時に0になることはない。

 R^3 、 R^4 は、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、 $C1\sim C6$ アルコキシ基、 $C1\sim C6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、ジ $C1\sim C6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C1\sim C6$ アルキルカルバモイル基を表し、

q, uは1から2の整数を表わし、

q, u が 2 のとき、 R^3 、 R^4 は、それぞれ相異なっていてもよく、

YはCOまたはNR⁵COを表し、

 R^5 は水素原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、YがCOのときは、pは1であり、R3は水酸基でなく、

また、pが0でYがNR5COのときは、n及びtは0でない。]で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

5. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式(II)

(OH)p

$$NR^5CO + C$$
 $NR^5CO + C$
 $NR^5CO +$

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、m、n、p、t は前記と同じである。ただしp、t が0 である場合を除く。] で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

6. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式(III)

$$\begin{array}{c|c} OH & & & \\ \hline \\ R^3 & & & \\ \hline \\ R^2 & & & \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} R^1 & & \\ \hline \\ R^0 & & \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (OH)t & \\ \hline \\ R^4 & & \\ \end{array}$$
 (III)

4

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、m、n、t は前記と同じである。ただし t が 0 である場合を除く。〕で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06892

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	SIFICATION OF SUBJECT MATTER .C1 ⁷ C07C317/22, C07C317/32, C07C323/51, C07C317/24, C0C09B67/20, B41M5/30		20, C07C323/29,			
According	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELD	S SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20, C07C C07C323/51, C07C317/24, C07C323/22, C09B67/20, B41M5/30						
Documenta	tion searched other than minimum documentation to th	e extent that such documents are include	ed in the fields searched			
Electronic o	lata base consulted during the international search (nan	ne of data base and, where practicable, s	earch terms used)			
	(DIALOG)					
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	11				
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X	JP, 4-217657, A (Toyo Gosei Ko 07 August, 1992 (07.08.92),	gyo K.K.),	1,2, 4,5			
	Claims (Family: none)		4,5			
. X	JP, 4-173775, A (Taisho Pharma 22 June, 1992 (22.06.92),	1,2				
	Claims (Family: none)					
х	EP, 190682, A2 (G. D. Searle & 13 August, 1986 (13.08.86),	1,2				
	Claims & US, 5071876, A & JP, 61-197554, A					
A	WO, 92/07825, A1 (Taisho Pharma 14 May, 1992 (14.05.92), Claims (Family: none)	1,2				
••	_	T L 3 \				
Х	JP, 64-72891, A (Ricoh Company) 17 March, 1989 (17.03.89),	, ьса.),	1,3,4,6			
	Claims (Family: none)					
	bpoolal categories of cited decontions.					
considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing "X" document of particular relevance			derlying the invention			
date	date considered novel or cannot be considered to involve an inventive					
cited to	cited to establish the publication date of another citation or other "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be					
"O" docume	O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other combined with one or more other such documents, such					
means combination being obvious to a person skilled in the art P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed						
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report						
15 December, 2000 (15.12.00) 26 December, 2000 (26.12.00)						
Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer						
Japa	Japanese Patent Office					
Facsimile No).	Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06892

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
х	US, 4988662, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 January, 1991 (29.01.91), Claims & JP, 2-29382, A	1,3,4,6
XIII	JP, 2-204091, A (Ricoh Company, Ltd.), 14 August, 1990 (14.08.90), Claims (Family: none)	1,3,4,6
х	JP, 3-293195, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 December, 1991 (24.12.91), Claims (Family: none)	1,3,4,6
х	US, 4075227, A (Eli Lilly and Company), 21 February, 1978 (21.02.78), compound in Formula (III) & JP, 52-53852, A	1,3
EX	WO, 00/28332, A1 (ATHEROGENICS, INC.), 18 May, 2000 (18.05.00),	.1,3
	page 25, compound in the table (Family: none)	-
	·	
	\$ -	
	·	
	•	

国際調査報告

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C17 C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20, C07C323/29、C07C323/51、C07C317/24、C07C323/22、 C09B67/20、B41M5/30 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' C07C317/22、C07C317/32、C07C317/46、C07C323/20、 C07C323/29、C07C323/51、C07C317/24、C07C323/22、 $C09_B67/20$, B41M5/30最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 14 CA (STN) WPI (DIALOG) 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の 請求の範囲の番号 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 カテゴリー* 1, 2, JP, 4-217657, A (東洋合成工業株式会社) X 7.8月.1992 (07.08.92) 4, 5 特許請求の範囲 (ファミリーなし) 1, 2 JP, 4-173775, A (大正製薬株式会社) X 22. 6月. 1992 (22. 06. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) [| パテントファミリーに関する別紙を参照。 |×| C欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 * 引用文献のカテゴリー 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献 (理由を付す) よって進歩性がないと考えられるもの 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 26.12.00 15.12.00 特許庁審査官(権限のある職員) 4 H 8519 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 守安 智 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	EP, 190682, A2 (G.D. Searle&Co.) 13.8月.1986 (13.08.86) 特許請求の範囲 &US, 5071876, A	1、2
and Mile	&JP, 61-197554, A	
A	WO, 92/07825, A1 (大正製薬株式会社) 14.5月.1992 (14.05.92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP, 64-72891, A (株式会社リコー) 17.3月.1989 (17.03.89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
X .	US, 4988662, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 29. 1月. 1991 (29. 01. 91) 特許請求の範囲 & JP, 2-29382, A	1, 3, 4, 6
X	JP, 2-204091, A (株式会社リコー) 14.8月.1990 (14.08.90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
Х	JP, 3-293195, A (三菱製紙株式会社) 24.12月.1991 (24.12.91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
Х	US, 4075227, A (Eli Lilly and Company) 21. 2月. 1978 (21. 02. 78) 一般式(皿)の化合物 &JP, 52-53852, A	1,3
EΧ	WO, 00/28332, A1 (ATHEROGENICS, INC.) 18.5月.2000 (18.05.00) 第25頁表中の化合物 (ファミリーなし)	1,3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in the second